

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-268664

(43)Date of publication of application : 26.10.1989

(51)Int.Cl.

C07C 69/63
C08G 65/40
C10M107/38
// C10N 30:06

(21)Application number : 63-097681

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 19.04.1988

(72)Inventor : TOTSUKA TAKASHI
YAMAMOTO IKUO
MISUGI YOSHIHIKO

(54) FLUORINE-CONTAINING POLYETHER AND FLUORINE-CONTAINING LUBRICANT

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: The fluorine-containing polyether of formula I or formula II (Rf1 and Rf1' are group containing perfluoroalkyl polyether; Rf2 is fluorine-containing alkyl or fluorine-containing ether group).

USE: Useful as a fluorine-containing lubricant for various materials such as metal, glass, silica gel or graphite, especially for thin-film magnetic tape, thin-film magnetic disk, etc. It can be readily handled and has excellent lubricity and durability.

PREPARATION: The objective compound of formula I or formula II can be produced e.g. by reacting a fluorine-containing compound of formula Rf1-COOH, Rf1-COF or HOOC-Rf1'-COOH with a fluorine-containing alcohol of formula Rf2OH in the presence of a catalyst (e.g. sulfuric acid) at 50W150° C for 1W10hr.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-268664

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)10月26日
C 07 C 69/63 6917-4H
C 08 G 65/40 NQW 6944-4J
C 10 M 107/38 8217-4H
// C 10 N 30:06 審査請求 有 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 含フッ素ポリエーテル及び含フッ素潤滑剤

⑯ 特 願 昭63-97681

⑰ 出 願 昭63(1988)4月19日

⑱ 発 明 者 東 塚 崇 志 大阪府三島郡島本町若山台1-5-9-401
⑲ 発 明 者 山 本 育 男 大阪府大阪市住吉区帝塚山中4-11-11
⑲ 発 明 者 三 杉 嘉 彦 兵庫県西宮市苔楽園4番町10-6
⑳ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
㉑ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

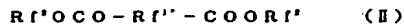
含フッ素ポリエーテル及び含フッ素潤滑剤

2. 特許請求の範囲

1. 式:



又は



[上記式中、Rf'及びRf''はパーフルオロアルキルポリエーテル基を含有する基、Rf'は含フッ素アルキル基又は含フッ素エーテル基である。]で示される含フッ素ポリエーテル。

2. Rf'基又はRf''基のパーフルオロアルキルポリエーテル基が式:



で示される繰り返し単位、式:



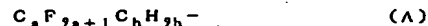
で示される繰り返し単位及び式:



で示される繰り返し単位から成る群から選択され

た少なくとも1回の繰り返し単位を有し、繰り返し単位(a)又は(b)の少なくとも一方を含み、繰り返し単位(a)、(b)及び(c)の合計数が少なくとも3である特許請求の範囲第1項記載の含フッ素ポリエーテル。

3. Rf'基が

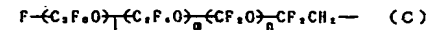


(aは1~10の整数、bは1又は2である。)



(dは、1~5の整数である。)

又は



(l、n及びmは0又は正の整数であり、l及びnの少なくとも一方は0ではなく、l+m+nは3以上である。)

である特許請求の範囲第1項記載の含フッ素ポリエーテル。

4. 特許請求の範囲第1項記載の含フッ素ポリエーテルから成る潤滑剤。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、新規な含フッ素ポリエーテル、及び含フッ素ポリエーテルから成る潤滑剤に関する。

【従来の技術】

パーフルオロポリエーテルは、不燃性であり耐久性等に優れた含フッ素油である。しかし、パーフルオロポリエーテルは、金属、ガラス等の材料の表面に対する親和性に乏しいので、例えば、金属表面に薄く塗布して潤滑剤として使用する場合に、マイグレーション等が生じて耐久性が低いという欠点があった。パーフルオロポリエーテルのこのような欠点を克服するために、従来、分子末端に $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOR}$

(ここで、 R は $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ である。)

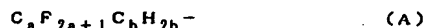
等を導入した含フッ素ポリエーテルが開発されている。しかしながら、このような含フッ素ポリエーテルには、取り扱いに注意を要したり(例えば、カルボン酸基を有するもの)、また潤滑性又は耐久性などの性能が不充分であるという欠点があっ

て示される繰り返し単位及び式：



で示される繰り返し単位から成る群から選択された少なくとも1種の繰り返し単位を有し、繰り返し単位(a)又は(b)の少なくとも一方を含む。繰り返し単位(a)、(b)及び(c)の合計数は少なくとも3である。繰り返し単位 $-\text{C}_2\text{F}_5\text{O}-$ は、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ 及び $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}-$ を含む。 $-\text{C}_2\text{F}_5\text{O}-$ は、通常、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ である。

Rf' 基は、



(aは1~10の整数、bは1又は2である。)



(dは、1~5の整数である。)

又は



(l、m及びnは0又は正の整数であり、l及びmの少なくとも一方は0ではなく、l+m+nは3以上である。)

特開平1-268664(2)

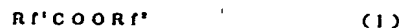
た。

【発明の目的】

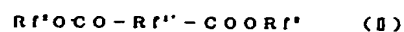
本発明の目的は、取り扱いが容易であり、潤滑性及び耐久性等の性能に優れた含フッ素ポリエーテルを提供することにある。

【発明の構成】

本発明の1つの要旨は、式：



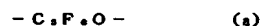
又は



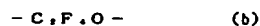
[上記式中、 Rf' 及び Rf'' はパーフルオロアルキルポリエーテル基を含有する基、 Rf' は含フッ素アルキル基又は含フッ素エーテル基である。]

で示される含フッ素ポリエーテルに存する。

本発明の含フッ素ポリエーテル(I)又は(II)において Rf' 基又は Rf'' 基のパーフルオロアルキルポリエーテル基は、式：



で示される繰り返し単位、式：



である。含フッ素エーテル基(c)において、各繰り返し単位の分子中での配列は任意であり、前記の順に配列していることを意味するものでない。

本発明の含フッ素ポリエーテルの具体例は、例えば、



(mの平均値=2.5)



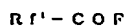
(nの平均値=2.0)



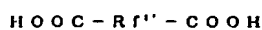
(mの平均値=2.0、nの平均値=2.0)

である。

本発明の含フッ素ポリエーテルの製造は、例えば、式：



又は



[式中、 Rf' 及び Rf'' は前記と同意義。]

で示される含フッ素化合物を、式：



〔式中、 Rf' は前記と同意義。〕

で示される含フッ素アルコールと反応させることによって行える。反応において、触媒、例えば、硫酸などの酸を使用することが好ましい。通常、反応は、50～150℃の温度で1～10時間行う。

本発明の含フッ素ポリエーテルは、金属、ガラス、シリカゲル、グラファイト等の各種材料の潤滑剤として使用できる。特に、薄膜磁気テープ、薄膜磁気ディスク等の潤滑剤として有用である。

したがって、本発明の別の要旨は前記含フッ素ポリエーテルから成る潤滑剤に存する。

本発明の潤滑剤を各種材料の表面に適用するためには、通常、溶媒を使用して潤滑剤溶液を調製することが好ましい。溶媒の好ましい例は、含フッ素溶媒、例えば、トリクロロトリフルオロエタン（例えば、ダイキン工業株式会社製ダイフロンス-3）、 $Cl_2(CF_3CF_2Cl)_2$ 、 Cl_2 、 $N(C_2F_5)_3$ である。溶媒の量は、通常、潤滑剤1重量部に対し

〔発明の効果〕

本発明の含フッ素ポリエーテルは、取り扱いが容易であり、潤滑剤としての潤滑性及び耐久性等の性能に優れている。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例1

200ml三口フラスコに、含フッ素カルボン酸
 $F-(CF_3CF_2CF_2O)_p-CF_3CF_2COOH$
 (pの平均値=25)200g(57ミリモル)を仕込み、五フッ化プロパノール20g(130ミリモル)を加え、混合した。次いで濃硫酸0.5ccを加え、攪拌下、90℃で5時間反応を行った。反応の終了は、IR分析によりカルボン酸の1780 cm^{-1} の吸収が消失し、1820 cm^{-1} のエステル結合の吸収が出現したことにより確認した。反応終了後、水100mlで洗い、下層を分取した。下層にシリカゲル30gを加え、未反応のカルボン酸を除去

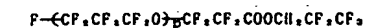
特開平1-268664(3)

て200～2000重量部である。

次いで、潤滑剤溶液を磁気テープ又は磁気ディスクなどの基材の表面に浸漬法又はスプレー法などにより塗布し、加熱することによって、潤滑膜が形成する。加熱により溶媒が蒸発する。加熱は、通常、約80℃の温度で行う。本発明の潤滑剤により形成される潤滑膜の厚さは、通常、0.002～0.01 μm である。

本発明の潤滑剤が優れた耐久性などの性能を有する理由は、明確にはわかっていないが、金属、ガラス、シリカゲル又はグラファイト等の表面には相当数の水酸基があるので、含フッ素ポリエーテルがその水酸基とエステル交換反応を行って吸着するためと考えられる。表面水酸基の酸性度に比べて十分に大きい酸性度を有する含フッ素アルコールを使用すれば、含フッ素ポリエーテルの含フッ素アルコール残基と表面水酸基とのエステル交換反応が速やかに行われる。エステル交換反応は、溶媒を蒸発させるための加熱工程により生じ、この交換反応は使用時の摩擦熱により完結する。

した。孔径0.2 μm のフィルターにより濾過し、含フッ素ポリエーテル

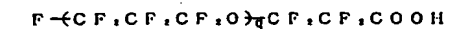


(pは前記と同意義。)を得た。収量:300g(78%)。

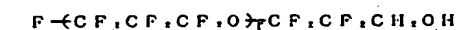
生成含フッ素ポリエーテルのIRチャートを第1図に示す。

実施例2

含フッ素カルボン酸



(qの平均値=20)200gに、含フッ素アルコール



(rの平均値=15)15gを加え、混合した。次いで濃硫酸2ccを加え、攪拌下、150℃で10時間反応を行った。なお、反応の終了は、IR分析によりカルボン酸の1780 cm^{-1} の吸収が消失し、1820 cm^{-1} のエステル結合の吸収が出現したことにより確認した。反応終了後、水50mlで3回洗い、下層を分取した。下層にシリカゲル1

(4)

特開平1-268664(4)

0gを加え、未反応のカルボン酸を除去した。孔径0.2 μ mのフィルターにより濾過し、含フッ素ポリエーテル

$F-(CF_2CF_2CF_2O)_pCF_2CF_2COOCH_2CF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2)_rF$
(q及びrは前記と同意義。)を得た。収量:2.4g(64%)。

実施例3

最上層にカーボン層を有する2パッチ型のハードディスクを、実施例1で得られた含フッ素ポリエーテル

$F-(CF_2CF_2CF_2O)_pCF_2CF_2COOCH_2CF_2CF_2$

(pは前記と同意義。)

の0.1重量%トリクロロトリフルオロエタン溶液から成る潤滑剤溶液に浸漬し、取り出した後、オーブン中で80℃で1時間加熱処理した。形成した潤滑膜の厚さは0.01 μ mであった。

CSSテスターを使用して、ハードディスクについて耐久試験を行った。2万回経過しても μ 値は0.5以下であった。

比較例1

含フッ素ポリエーテルに代えてパーフルオロポリエーテル油

$F-(CF_2CF_2CF_2O)_pCF_2CF_2$

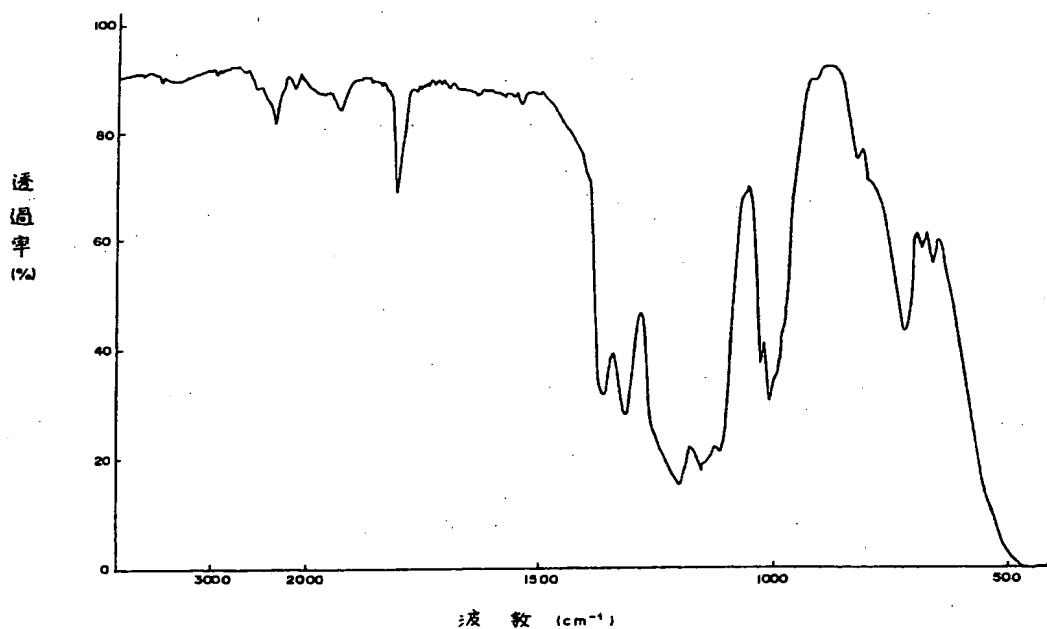
(pは前記と同意義。)を使用する以外は実施例3を繰り返した。潤滑膜の厚さは、0.01 μ mであった。1100回で μ 値が0.5を超えた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の含フッ素ポリエーテルのIRチャートである。

特許出願人 ダイキン工業株式会社
代理人 弁理士 青山 福 ほか1名

第1図



(5)

特開平1-268664(5)

手続補正書

平成 1 年 5 月 18 日

特許庁長官殿



1. 事件の表示

昭和63年 特許願 第097681号

2. 発明の名称

含フッ素ポリエーテル及び含フッ素潤滑剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (285) ダイキン工業株式会社

4. 代理人

住所 〒540 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番81号
ツイン21 MIDタワー内 電話(06)949-1261

氏名 弁護士(6214) 青山 薫



5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書の発明の詳細な説明の欄中、第7頁第1
9行、「N(C,F)。」の後に、「、C₂(CF₂C
FC₂)F、C₂F。」を挿入する。

以 上

特許庁
1. 5. 19
電 報 証 書